

ENERGY BEAM-CURING TYPE PRESSURE-SENSITIVE TACKY AGENT COMPOSITION AND ITS UTILIZATION

Patent number: JP8027239
Publication date: 1996-01-30
Inventor: TAKAHASHI KAZUHIRO; MINEURA YOSHIHISA; EBE KAZUYOSHI
Applicant: LINTEC CORP
Classification:
- International: C08F290/04; C08F299/00; C09J4/00; C09J7/02; C09J9/00; C09J133/08; H01L21/301; H01L21/68; C08F290/00; C08F299/00; C09J4/00; C09J7/02; C09J9/00; C09J133/06; H01L21/02; H01L21/67; (IPC1-7): C08F299/00; C09J4/00; C09J7/02; C09J133/08
- european:
Application number: JP19940160297 19940712
Priority number(s): JP19940160297 19940712

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8027239

PURPOSE:To obtain the subject composition having sufficient pressure-sensitive adhesiveness and initial adhesiveness to adherend before irradiating energy beam and capable of drastically decreasing adhesive force to the adherend while keeping rubber elastic property after irradiating energy beam thereto and capable of being removed without leaving. **CONSTITUTION:**This energy beam-curable pressure-sensitive tacky agent composition consists of (A) an energy beam-curing type copolymer having an unsaturated group which is polymerizable by energy beam at the side chain and having $\geq 100,000$ molecular weight and obtained by reacting an acrylic copolymer having a functional group-containing monomer unit with an unsaturated group-containing compound having a substituent group reacting with the functional group, (B) an acrylic polymer having $\geq 100,000$ molecular weight and ≤ -10 deg.C glass transition temperature. The composition is useful as a tacky sheet, etc., for water processing or surface protection.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27239

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	M R N			
C 0 9 J 4/00	J B T			
7/02	J J W			
	J J Y			
	J K E			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-160297	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月12日	(72) 発明者	高 橋 和 弘 埼玉県川口市芝5-3-17
		(72) 発明者	峯 浦 芳 久 東京都板橋区仲町15-7 サンハウス201号
		(72) 発明者	江 部 和 義 埼玉県南埼玉郡白岡町下野田1375-19
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物およびその利用方法

(57) 【要約】

【構成】 (A) 官能基含有モノマー単位を有するアクリル系共重合体と、該官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物とを反応させて得られる、側鎖にエネルギー線重合性不飽和基を有する分子量100,000以上のエネルギー線硬化型共重合体と、(B) 分子量100,000以上で、かつガラス転移温度が-10℃以下であるアクリル系重合体とからなるエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

【効果】 本発明の粘着剤組成物は、十分なゴム弾性を示し、エネルギー線照射前には被着体に対して十分な感圧接着性と初期接着性を有し、エネルギー線照射後には、ゴム弾性を維持しつつ、被着体に対する接着力が激減し、粘着剤を残留することなく除去することができ、特に貼付後の剥離を前提とした用途、たとえばウエハ加工あるいは表面保護用粘着シートに好ましく使用される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 官能基含有モノマー単位を有するアクリル系共重合体と、該官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物とを反応させて得られる、側鎖にエネルギー線重合性不飽和基を有する分子量100, 000以上のエネルギー線硬化型共重合体と、(B) 分子量100, 000以上で、かつガラス転移温度が-10℃以下であるアクリル系重合体とからなることを特徴とするエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

【請求項2】 (C) 光重合開始剤をさらに含有すること 10 を特徴とする請求項1に記載のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

【請求項3】 (D) 分子量10, 000以下のエネルギー線重合性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1または2に記載のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

【請求項4】 請求項1～3の何れかに記載のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物が、基材上に塗布されてなることを特徴とする粘着シート。

【請求項5】 ウエハ加工用粘着シートとして用いられる 20 ことを特徴とする請求項4に記載の粘着シート。

【請求項6】 表面保護用粘着シートとして用いられることを特徴とする請求項4に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明はエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物およびその利用方法に関する。本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、十分なゴム弾性を示し、エネルギー線照射前には被着体に対して十分な感圧接着性と初期接着性を有し、エネルギー線照射後 30 には、ゴム弾性を維持しつつ、被着体に対する接着力が激減し、粘着剤を残留することなく除去することができる。このため、本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、貼付後の剥離を前提とした用途、たとえばウエハ加工あるいは表面保護用粘着シートに好ましく使用される。

【0002】

【発明の技術的背景】 シリコン、ガリウムヒ素などの半導体ウエハは大径の状態で製造され、このウエハは素子小片に切断分離（ダイシング）された後に次の工程であるマウント工程に移されている。この際、半導体ウエハは予じめ粘着シートに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップ、マウン 40 ティングの各工程が加えられている。

【0003】 このような半導体ウエハのダイシング工程からピックアップ工程に至る工程で用いられる粘着シートとしては、ダイシング工程から乾燥工程まではウエハチップに対して十分な接着力を有しており、ピックアップ時にはウエハチップに粘着剤が付着しない程度の接着力を有しているものが望まれている。

2

【0004】 このような粘着シートとしては、特開昭60-196, 956号公報および特開昭60-223, 139号公報に、基材面に、光照射によって三次元網状化する、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個以上有する低分子量化合物からなる粘着剤を塗布した粘着シートが提案されている。これらの提案は、放射線透過性の基材上に放射線硬化性粘着剤を塗布した粘着テープの粘着剤中に含まれる放射線硬化性化合物を、放射線照射によって硬化させ、粘着剤に三次元網状化構造を与えて、その流動性を著しく低下させる原理に基づくものである。しかしながら、上記公報類に記載の粘着剤では、硬化反応によって粘着剤層のゴム弾性が失われがちになり、粘着シートのエキスパンド時に十分な伸びが得られない。このため、ウエハチップの間隔が十分に離間せず、ピックアップ時に誤動作を生じる原因となっている。

【0005】 特開平5-214, 298号公報には、ゴム弾性を維持するために比較的低分子量のポリエーテル化合物を添加し、また放射線硬化性を付与するために比較的低分子量の不飽和オリゴマーを添加してなる粘着剤層を備えた粘着シートが教示されている。しかしながらこの粘着剤では、低分子量成分の添加量が多過ぎると初期接着力が低下し、また低分子量成分が半導体ウエハチップの裏面に残留するという欠点がある。一方、低分子量成分の添加量が少なすぎると、放射線を照射しても接着力が十分に低下しなかったり、あるいはゴム弾性が得られない等の欠点がある。このため、放射線照射前後における粘着特性のコントロールが非常に困難であった。

【0006】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、エネルギー線の照射前には、十分な感圧接着性と初期接着力を有し、照射後にはゴム弾性を維持しつつ接着力が激減するエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物を提供することを目的としている。

【0007】 また、本発明は、このようなエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物を用いた粘着シート、特にウエハ加工用粘着シートおよび表面保護用粘着シートを提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】 本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、(A) 官能基含有モノマー単位を有するアクリル系共重合体と、該官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物とを反応させて得られる、側鎖にエネルギー線重合性不飽和基を有する分子量100, 000以上のエネルギー線硬化型共重合体と、(B) 分子量100, 000以上で、かつガラス転移温度が-10℃以下であるアクリル系重合体とからなることを特徴としている。

【0009】 上記のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物には、(C) 光重合開始剤および/または(D) 分子 50

量10,000以下のエネルギー線重合性化合物をさらに添加することもできる。

【0010】本発明に係る粘着シートは、上記のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物が、基材上に塗布されており、特にウエハ加工用あるいは表面保護用粘着シートとして用いられる。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物について、具体的に説明する。

【0012】本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、(A)エネルギー線硬化型共重合体と、
(B)アクリル系共重合体とからなり、所望に応じ、
(C)光重合開始剤および／または(D)エネルギー線重合性化合物をさらに含有する。

【0013】エネルギー線硬化型共重合体(A)は、官能基含有モノマー単位を有するアクリル系共重合体(a1)と、該官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物(a2)とを反応させて得られる。

【0014】官能基含有モノマーは、重合性の二重結合と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基等の官能基を分子内に有するモノマーであり、好ましくはヒドロキシル基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有不飽和化合物が用いられる。

【0015】このような官能基含有モノマーのさらに具体的な例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物があげられる。

【0016】上記の官能基含有モノマーは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。アクリル系共重合体(a1)は、上記官能基含有モノマーから導かれる構成単位と、(メタ)アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体から導かれる構成単位とからなる。(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、アルキル基の炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが用いられる。これらの中でも、特に好ましくはアルキル基の炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、たとえばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等が用いられる。

【0017】アクリル系共重合体(a1)は、上記官能基含有モノマーから導かれる構成単位を通常3~100重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%の割合で含有し、(メタ)アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体から導かれる構成単

位を通常0~97重量%、好ましくは60~95重量%、特に好ましくは70~90重量%の割合で含有してなる。

【0018】アクリル系共重合体(a1)は、上記のような官能基含有モノマーと、(メタ)アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体とを常法にて共重合することにより得られるが、これらモノマーの他にも少量(たとえば10重量%以下、好ましくは5重量%以下)の割合で、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、スチレン等が共重合されている。【0019】上記官能基含有モノマー単位を有するアクリル系共重合体(a1)を、該官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物(a2)と反応させることによりエネルギー線硬化型共重合体(A)が得られる。

【0020】不飽和基含有化合物(a2)には、アクリル系共重合体(a1)中の官能基と反応しうる置換基が含まれている。この置換基は、前記官能基の種類により様々である。たとえば、官能基がヒドロキシル基またはカルボキシル基の場合、置換基としてはイソシアナート基、エポキシ基等が好ましく、官能基がアミノ基または置換アミノ基の場合、置換基としてはイソシアナート基等が好ましく、官能基がエポキシ基の場合、置換基としてはカルボキシル基が好ましい。このような置換基は、不飽和基含有化合物(a2)1分子毎に一つずつ含まれている。

【0021】また不飽和基含有化合物(a2)には、エネルギー線重合性炭素-炭素二重結合が、1分子毎に1~5個、好ましくは1~2個含まれている。このような不飽和基含有化合物(a2)の具体例としては、たとえばメタクリロイルオキシエチルイソシアナート、メタ-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナート、アリルイソシアナート；ジイソシアナート化合物またはポリイソシアナート化合物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアナート化合物；ジイソシアナート化合物またはポリイソシアナート化合物と、ポリオール化合物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアナート化合物；グリシジル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

【0022】不飽和基含有化合物(a2)は、上記アクリル系共重合体(a1)の官能基含有モノマー100当量当たり、通常20~100当量、好ましくは40~95当量、特に好ましくは60~90当量の割合で用いられる。

【0023】アクリル系共重合体(a1)と不飽和基含有化合物(a2)との反応は、通常は、室温程度の温度で、常圧にて、24時間程度行なわれる。この反応は、例えば酢酸エチル等の溶液中で、ジブチル錫ラウレート等の触媒を用いて行なうことが好ましい。

5

【0024】この結果、アクリル系共重合体(a1)中の側鎖に存在する官能基と、不飽和基含有化合物(a2)中の置換基とが反応し、不飽和基がアクリル系共重合体(a1)中の側鎖に導入され、エネルギー線硬化型共重合体(A)が得られる。この反応における官能基と置換基との反応率は、通常70%以上、好ましくは80%以上であり、未反応の官能基がエネルギー線硬化型共重合体(A)中に残留していてもよい。

【0025】エネルギー線硬化型共重合体(A)の分子量は、100,000以上であり、好ましくは150,000~1,500,000であり、特に好ましくは200,000~1,000,000である。また共重合体(A)のガラス転移温度は、通常20℃以下、好ましくは-70~0℃程度になり、常温(23℃)においては粘着性を有する。さらに、エネルギー線硬化型共重合体(A)中には、100g当たり、通常 $1 \times 10^{22} \sim 1 \times 10^{24}$ 個、好ましくは $2 \times 10^{22} \sim 5 \times 10^{23}$ 個、特に好ましくは $5 \times 10^{22} \sim 2 \times 10^{23}$ 個のエネルギー線重合性不飽和基が含有されている。

【0026】このようなエネルギー線硬化型共重合体(A)中には、エネルギー線重合性不飽和基が含まれているので、エネルギー線照射により、重合硬化し、粘着性を失う。

【0027】本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、上記のエネルギー線硬化型共重合体(A)と、アクリル系重合体(B)とを必須成分として含有する。アクリル系重合体(B)は、エネルギー線硬化型共重合体(A)とは異なり、エネルギー線に対する活性を有しない。このようなアクリル系重合体(B)は、従来より粘着剤として汎用されており、具体的には、(メタ)アクリル酸エステルを主たる構成単量体単位とする単独重合体および共重合体、またはこれらの混合物が用いられる。ここで、(メタ)アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。また、これら単量体の他にも、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル等が共重合されていてもよい。

【0028】アクリル系重合体(B)の分子量は、100,000以上であり、好ましくは150,000~1,500,000であり、特に好ましくは200,000~1,000,000である。またアクリル系重合体(B)のガラス転移温度は、通常-10℃以下、好ましくは-70~-20℃程度になり、常温(23℃)においては粘着性を有する。

【0029】エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物における、成分(A)と成分(B)との配合割合は、任意に設定しうるものであるが、A/B(重量比)で好ましくは10/1~1/10、特に好ましくは5/1~1/8、さらに好ましくは2/1~1/5であることが望ましい。あるいは、組成物100g当たり、エネルギー線

6

重合性不飽和基の数が $5 \times 10^{21} \sim 5 \times 10^{23}$ 個、好ましくは $1 \times 10^{22} \sim 2 \times 10^{23}$ 個、特に好ましくは $2 \times 10^{22} \sim 1 \times 10^{23}$ 個になるように両成分を配合することが望ましい。

【0030】このような本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、エネルギー線照射により、ゴム弾性を維持しつつ接着力が激減する。エネルギー線としては、具体的には、紫外線、電子線等が用いられる。また、その照射量は、エネルギー線の種類によって様々であり、たとえば紫外線を用いる場合には、40~200 W/cm程度が好ましく、電子線を用いる場合には、10~1000 krad程度が好ましい。このようなエネルギー線の照射により、接着力は激減する。たとえば、半導体ウエハ鏡面に対する接着力は、エネルギー線の照射前には100~2000 g/25mm程度であるのに対し、照射後には、照射前の1~50%程度にコントロールできる。一方、弾性率は、エネルギー線の照射前には $10^5 \sim 10^6$ dyne/cm²程度であるのに対し、照射後には、 $10^6 \sim 10^8$ dyne/cm²程度となり、エネルギー線照射後にもゴム弾性が維持されることになる。

【0031】エネルギー線として紫外線を用いる場合には、上記の組成物中に光重合開始剤(C)を混入することにより、重合硬化時間ならびに光線照射量を少なくすることができる。

【0032】このような光重合開始剤(C)としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインエチルエーテル、ベンズインイソプロピルエーテル、ベンズインイソブチルエーテル、ベンズイン安息香酸、ベンズイン安息香酸メチル、ベンズインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサソソ、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、β-クロールアンスラキノンなどが挙げられる。光重合開始剤(C)は、(A)と(B)との合計100重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~5重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0033】さらに、エネルギー線に対する硬化特性を制御するために、エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物に低分子量のエネルギー線重合性化合物(D)を添加することもできる。化合物(D)の分子量は、10,000以下であり、好ましくは100~8000程度であり、特に好ましくは100~3000程度である。

【0034】このような本発明において用いられるエネルギー線重合性化合物(D)としては、具体的には、アクリレートモノマー、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性ウレタンアクリレートオリゴマーあるいはエポキシアクリレートオリゴマー等があげられる。

7

【0035】アクリレートモノマーは、分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する重合性化合物であり、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートあるいは1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、市販のオリゴエステルアクリレートなどが用いられる。

【0036】ウレタンアクリレート系オリゴマーは、ポリエステル型またはポリエーテル型などのポリオール化合物と、多価イソシアネート化合物たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、ヒドロキシル基を有するアクリレートあるいはメタクリレートたとえば2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレートなどを反応させて得られる。このウレタンアクリレート系オリゴマーは、炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有するエネルギー線重合性化合物である。

【0037】エネルギー線重合性化合物(D)の配合量は、(A)と(B)との合計100重量部に対して、0~100重量部、特に0.1~10重量部程度が好ましい。化合物(D)の配合量が多過ぎると、硬化後に十分なゴム弾性が得られないため、好ましくない。

【0038】本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、上記のようなエネルギー線硬化型共重合体(A)と、アクリル系重合体(B)と、所望により光重合開始剤(C)および/またはエネルギー線重合性化合物(D)とを、常法にて混合することにより得られる。

【0039】また本発明のエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物には、エネルギー線照射前の初期接着力および凝集力を調節するために、有機多価イソシアネート化合物、有機多価エポキシ化合物、有機多価イミン化合物等を添加することもできる。

【0040】上記有機多価イソシアネート化合物としては、芳香族多価イソシアネート化合物、脂肪族多価イソシアネート化合物、脂環族多価イソシアネート化合物およびこれらの多価イソシアネート化合物の三量体、ならびにこれら多価イソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマー等をあげることができる。有機多価イソシ

8

アナート化合物のさらに具体的な例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネートなどがあげられる。

【0041】上記有機多価エポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)ベンゼン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)トルエン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等をあげることができる。

【0042】上記有機多価イミン化合物の具体例としては、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオナート、テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオナート、N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)トリエチレメラミン等をあげることができる。

【0043】本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、十分なゴム弾性を示し、エネルギー線照射前には被着体に対して十分な感圧接着性と初期接着性を有する。一方、エネルギー線照射後には、ゴム弾性を維持しつつ、被着体に対する接着力が激減し、粘着剤を残留することなく被着体から除去することができる。このため、本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、貼付後の剥離を前提とした用途に好ましく使用される。

【0044】本発明に係る粘着シートは、前述したエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物からなる粘着剤層と、基材とからなる。本発明の粘着シートは、該エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物をコンマコーター、グラビアコーター、ダイコーター、リバースコーターなど一般に公知の方法にしたがって各種の基材上に適宜の厚さで塗工して乾燥させて粘着剤層を形成し、次いで必要に応じ粘着剤層上に離型シートを貼り合わせることによって得られる。

【0045】粘着剤層の厚さは、用途によって様々であるが、通常は1~100μm、好ましくは5~50μm、特に好ましくは10~30μm程度である。また、基材の厚さは、通常は10~300μm、好ましくは20~200μm、特に好ましくは50~150μm程度である。

【0046】本発明に係る粘着シートの形状は、テープ状、ラベル状などあらゆる形状をとりうる。基材として

は、長さ方向および幅方向に延伸性を有する合成樹脂フィルムを用いることが好ましい。

【0047】このような本発明に係る粘着シートを被着体に貼付後、エネルギー線を照射すると、接着力が激減する。このため、粘着剤の残渣が被着体に残留することなく、被着体から粘着シートを除去することができる。

【0048】したがって、本発明に係る粘着シートは、貼付した後の剥離を前提とした用途に極めて好適であり、たとえば半導体加工用あるいは表面保護用粘着シートとして用いられる。

【0049】表面保護用粘着シートは、化粧板、ガラス板、金属板、プラスチック板等の表面に貼付され、運送中、加工中に表面が汚染されたり、傷つけられたりすることから保護する。保護が不要になった場合には、エネルギー線を照射することにより、容易に剥離することができる。

【0050】また、半導体加工用粘着シートは、ウエハの裏面研磨時あるいはダイシング時等に用いられる。半導体ウエハ表面には多数の回路が形成されており、一つの回路毎に切断・分離（ダイシング）することにより半導体チップが製造されている。この際、ウエハの厚さが不均一であったり、裏面に酸化被膜が形成されたりしていると、得られるチップの性能にばらつきがでる。このため、ウエハプロセスの終了後、ウエハの裏面を研磨するが、研磨屑により回路が損傷することがある。このような場合に本発明の粘着シートをウエハ表面に貼着しておく、と、回路の損傷を防止することができる。しかもエネルギー線を照射することで、粘着剤を残留することなく容易に粘着シートを剥離することができるので、ウエハが汚染されることもない。

【0051】同様に、ウエハのダイシング時には、切削屑により回路が損傷することがあるが、このような場合にも本発明の粘着シートにより回路を保護することができる。さらにダイシング時にウエハを安定に保持するために、本発明の粘着シートをウエハ裏面に貼付してウエハを固定することもできる。このような本発明の粘着シートによれば、エネルギー線照射前には十分な接着力でウエハを保持することができ、ダイシング後、エネルギー線を照射すると、接着力が激減するため、粘着剤による汚染を受けることなく半導体チップを容易にピックアップすることができる。しかも、エネルギー線照射後の粘着剤層は、ゴム弾性を維持しているため、エキスパンドするとシート全体が十分に伸びる。このためチップ間隔を広げることができ、チップのピックアップがさらに容易になる。

【0052】本発明の粘着シートの基材としては、特に限定はされないが、たとえばエネルギー線として紫外線を用いる場合には、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニル

フィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢ビフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等の透明フィルムが用いられる。またこれらの架橋フィルムも用いられる。さらにこれらの積層フィルムであってもよい。

10 【0053】また、エネルギー線として電子線を用いる場合には、透明である必要はないので、上記の透明フィルムの他、これらを着色した不透明フィルム、フッ素樹脂フィルム等を用いることができる。

【0054】さらに半導体加工用粘着シートとして用いる場合には、上記の粘着剤層中に、エネルギー線照射により着色する化合物を含有させることもできる。このようなエネルギー線照射により、着色する化合物を粘着剤層に含ませることによって、粘着シートにエネルギー線が照射された後には該シートは着色され、したがって光センサーによってウエハチップを検出する際に検出精度が高まり、ウエハチップのピックアップ時に誤動作が生ずることがない。また粘着シートにエネルギー線が照射されたか否かが目視により直ちに判明するという効果が得られる。

【0055】エネルギー線照射により着色する化合物は、エネルギー線の照射前には無色または淡色であるが、エネルギー線の照射により有色となる化合物であって、この化合物の好ましい具体例としてはロイコ染料が挙げられる。ロイコ染料としては、慣用のトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系のものが好ましく用いられる。具体的には3-[N-(p-トリルアミノ)]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-メチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-エチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、クリスタルバイオレットラクトン、4, 4', 4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタノール、4, 4', 4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0056】これらロイコ染料とともに好ましく用いられる顕色剤としては、従来から用いられているフェノールホルマリン樹脂の初期重合体、芳香族カルボン酸誘導体、活性白土などの電子受容体が挙げられ、さらに、色調を変化させる場合は種々公知の発色剤を組合せて用いることもできる。

【0057】このようなエネルギー線照射によって着色する化合物は、一旦有機溶媒などに溶解された後に粘着剤層中に含ませてもよく、また微粉末状にして粘着剤層中に含ませてもよい。この化合物は、粘着剤層中に0.

0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の量で用いられることが望ましい。該化合物が10重量%を超えた量で用いられると、粘着シートに照射されるエネルギー線がこの化合物に吸収されすぎてしまうため、粘着剤層の硬化が不十分となることがあり、一方該化合物が0.01重量%未満の量で用いられるとエネルギー線照射時に粘着シートが十分に着色しないことがあり、ウエハチップのピックアップ時に誤動作が生じやすくなることがある。

【0058】また場合によっては、粘着剤層にエネルギー線散乱性無機化合物粉末を含有させることもできる。このようなエネルギー線散乱性無機化合物粉末を粘着剤層に含ませることによって、たとえば半導体ウエハなどの被着物表面が何らかの理由によって灰色化あるいは黒色化しても、該粘着シートに紫外線などのエネルギー線を照射すると、灰色化あるいは黒色化した部分でもその接着力が十分に低下し、したがってウエハチップのピックアップ時にウエハチップ表面に粘着剤が付着してしまうことがなく、しかもエネルギー線の照射前には十分な接着力を有しているという効果が得られる。

【0059】このエネルギー線散乱性無機化合物は、紫外線(UV)あるいは電子線(EB)などのエネルギー線が照射された場合に、このエネルギー線を乱反射することができるような化合物であって、具体的には、シリカ粉末、アルミナ粉末、シリカアルミナ粉末、マイカ粉末などが例示される。このエネルギー線散乱性無機化合物は、上記のようなエネルギー線をほぼ完全に反射するものが好ましいが、もちろんある程度エネルギー線を吸収してしまうものも用いることができる。

【0060】エネルギー線散乱性無機化合物は粉末状であることが好ましく、その粒径は1~100 μ m、好ましくは1~20 μ m程度であることが望ましい。このエネルギー線散乱性無機化合物は、粘着剤層中に0.1~10重量%、好ましくは1~4重量%の量で用いられることが望ましい。該化合物を粘着剤層中に10重量%を超えた量で用いると、粘着剤層の接着力が低下したりすることがあり、一方0.1重量%未満であると、半導体ウエハ面が灰色化あるいは黒色化した場合に、その部分にエネルギー線照射しても、接着力が十分に低下せずピックアップ時にウエハ裏面に粘着剤が残ることがある。

【0061】粘着剤層中にエネルギー線散乱性無機化合物粉末を添加することによって得られる粘着シートは、半導体ウエハ面が何らかの理由によって灰色化あるいは黒色化したような場合に用いても、この灰色化あるいは黒色化した部分にエネルギー線が照射されると、この部分においてもその接着力が十分に低下するのは、次のような理由であろうと考えられる。すなわち、エネルギー線を照射すると、粘着剤層中に含まれるエネルギー線重合性化合物が硬化してその接着力が低下することになる。ところが半導体ウエハ面に何らかの理由によって灰色化

あるいは黒色化した部分が生ずることがある。このような場合にエネルギー線を照射すると、エネルギー線は粘着剤層を通過してウエハ面に達するが、もしウエハ面に灰色化あるいは黒色化した部分があるとその部分ではエネルギー線が吸収されて、反射することがなくなってしまふ。このため本来粘着剤層の硬化に利用されるべきエネルギー線が、灰色化あるいは黒色化した部分では吸収されてしまつて粘着剤層の硬化が不十分となり、接着力が充分には低下しないことになる。したがってウエハチップのピックアップ時にチップ面に粘着剤が付着してしまうのであろうと考えられる。

【0062】ところが粘着剤層中にエネルギー線散乱性無機化合物粉末を添加すると、照射されたエネルギー線はウエハ面に達するまでに該化合物と衝突して方向が変えられる。このため、たとえばウエハチップ表面に灰色化あるいは黒色化した部分があつても、この部分の上方の領域にも乱反射されたエネルギー線が充分に入り込み、したがってこの灰色化あるいは黒色化した部分も充分に硬化する。このため、粘着剤層中にエネルギー線散乱性無機化合物粉末を添加することによって、たとえば半導体ウエハ表面に何らかの理由によって灰色化あるいは黒色化した部分があつても、この部分で粘着剤層の硬化が不十分になることがなく、したがってウエハチップのピックアップ時にチップ裏面に粘着剤が付着することがなくなる。

【0063】また、上記の粘着剤層中にエキスパンディング剤を添加することもできる。エキスパンディング剤を添加することにより、粘着剤層の重合硬化後のエキスパンドがさらに容易になる。エキスパンディング剤としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

(a) 高級脂肪酸またはこれらの誘導体

ステアリン酸、ラウリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、2-エチルヘキソイル酸、オレイン酸、リノール酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸などの、上記の酸のエステル類。

【0064】上記の酸の金属塩たとえばLi、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd、Zn、Pb、Sn、K、Na塩あるいは上記金属を2種以上含む複合金属塩など。

(b) Siあるいはシロキサン構造を有する化合物。

【0065】シリコンオイルなど。

(c) フッ素を含む化合物。

(d) エポキシ化合物。

【0066】エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アミノ脂肪酸ブチル、エポキシ化テトラヒドロナフタレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ化ブタジエン。

(e) ポリオール化合物またはこれらの誘導体。

【0067】グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、ペンタエリスリトール

13

ル、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなど。

【0068】上記化合物の含窒素または含硫黄あるいは金属錯体。

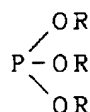
(f) β -ジケト化合物またはこれらの誘導体。
アセト酢酸エステル、デヒドロ酢酸、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ステアロイルベンゾイルメタン、ジベンジルメタン。

【0069】上記化合物の金属錯体。

(g) ホスファイト類
トリフェニルホスフィン、ジフェニル亜ホスフィン、酸フェニル、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー、

【0070】

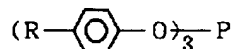
【化1】



【0071】(式中、Rは $\text{C}_6\text{H}_{2n+1}$ である。)

【0072】

【化2】



【0073】(式中、Rは $\text{C}_6\text{H}_{2n+1}$ である。)

エキスパンディング剤は、粘着剤層中に0~10重量%、特に0~5重量%の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0074】さらに上記の粘着剤層中に帯電防止剤を添加することもできる。帯電防止剤を添加することにより、エキスパンド時あるいはピックアップ時に発生する静電気を抑制できるため、チップの信頼性が向上する。帯電防止剤としては、具体的には、アニオン性、カチオン性、非イオン性、ないし両イオン性の一般に公知の活性剤、カーボンブラック、銀、ニッケル、アンチモンドープスズ酸化物、スズドープインジウム酸化物などの粉体等が用いられる。帯電防止剤は、粘着剤層中に0~50重量%、特に0~30重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0075】さらに本発明では、基材中に砥粒が分散されていてもよい。この砥粒は、粒径が0.5~100 μm 、好ましくは1~50 μm であって、モース硬度は6~10、好ましくは7~10である。具体的には、グリーンカーボラダム、人造コラダム、オブティカルエメリー、ホワイトアラダム、炭化ホウ素、酸化クロム(III)、酸化セリウム、ダイヤモンドパウダーなどが用いられる。このような砥粒は無色あるいは白色であることが好ましい。このような砥粒は、基材中に0.5~7

14

0重量%、好ましくは5~50重量%の量で存在している。このような砥粒は、切断ブレードをウエハのみならず基材にまでも切り込むような深さで用いる場合に、特に好ましく用いられる。

【0076】上記のような砥粒を基材中に含ませることによって、切断ブレードが基材中に切り込んできて、切断ブレードに粘着剤が付着しても砥粒の研磨効果により、目づまりを簡単に除去することができる。

【0077】本発明に係る粘着シートにエネルギー線を照射すると、エネルギー線照射後には粘着力は大きく低下し、容易にウエハチップを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度のゴム弾性が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップ体のズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。

【0078】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、十分なゴム弾性を示し、エネルギー線照射前には被着体に対して十分な感圧接着性と初期接着性を有し、エネルギー線照射後には、ゴム弾性を維持しつつ、被着体に対する接着力が激減し、粘着剤を残留することなく除去することができる。このため、本発明に係るエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物は、貼付後の剥離を前提とした用途、たとえばウエハ加工あるいは表面保護用粘着シートに好ましく使用される。

【0079】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0080】なお、以下の実施例および比較例において、「180°剥離粘着力」、「エキスパンド性(拡張率)」、「整列性」および「残留パーティクル測定」は次のようにして評価した。

180°剥離粘着力

実施例あるいは比較例において得られた粘着フィルムを23℃、65%RHの雰囲気下で、半導体ウエハ鏡面に2kgゴムローラーを往復させることにより貼り付け、30分間放置した後、万能型引張試験機(株式会社オリエンテック製、TENSILON / UTM-4-100)を用いて剥離速度300mm/分で180°剥離粘着力を測定した。また、同様の条件で貼付、放置後、基材フィルム側から高圧水銀灯(80W/cm)で照射距離10cm、ラインスピード5mで紫外線照射した後、同様に180°剥離粘着力を測定した。

エキスパンド性(拡張率)

粘着シートに5インチシリコンウエハを貼付した後、フラットフレームに装着し、50 μm 厚のダイヤモンドブレードで10mm \square のチップにフルカットした。次にエキスパンディング治具を用いてシートを20mm拡張した。

この際のウエハ全体の拡張率を測定した。

整列性

前記の拡張率の測定の際に、チップの配列を目視により判定した。

残留パーティクル測定

粘着シートに4インチシリコンウエハを貼付し、1時間放置後、180°剥離粘着力測定の時と同様の条件で紫外線照射に、粘着シートを剥離した。このときウエハに残留したパーティクルの数をレーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング製)により測定した。

【0081】また、以下の実施例において、エネルギー線硬化型共重合体(A)、アクリル系重合体(B)、光重合開始剤(C)およびエネルギー線重合性化合物(D)として以下のものを用いた。

エネルギー線硬化型共重合体(A)

(A1): ブチルアクリレート75重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート25重量部からなる重量平均分子量250,000の共重合体の25%酢酸エチル溶液100重量部と、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート6.7重量部との反応物。

(A2): ブチルアクリレート60重量部、メチルメタクリレート10重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30重量部からなる重量平均分子量400,000の共重合体の25%酢酸エチル溶液100重量部と、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート8.4重量部との反応物。

アクリル系重合体(B)

(B1): ブチルアクリレート75重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート25重量部からなる重量平均分子量250,000の共重合体の25%酢酸エチル溶液。

(B2): ブチルアクリレート60重量部、メチルメタクリレート10重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30重量部からなる重量平均分子量400,000の共重合体の25%酢酸エチル溶液。

光重合開始剤(C)

(C): イルガキュアー184(チバ・ガイギー社製)

エネルギー線重合性化合物(D)

(D1): ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(D2): ウレタンアクリレート(重量平均分子量3000)

【0082】

【実施例1】上記成分(A1)67重量部、(B1)33重量部、(C)1重量部および多価イソシアナート化合物(コロネートL(日本ポリウレタン社製))0.5重量部を混合しエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物を得た。このエネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物を、乾燥後の塗布厚が10μmになるように、80μm厚のエチレン-メタクリル酸共重合体フィルムに塗布した後、100℃で1分間乾燥し、粘着シートを得た。

【0083】得られた粘着シートを用いて「180°剥離粘着力」、「エキスパンド性(拡張率)」、「整列性」および「残留パーティクル測定」は上記のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0084】

【実施例2】上記成分(A1)50重量部、(B1)50重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

10 【0085】

【実施例3】上記成分(A1)33重量部、(B1)67重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0086】

【実施例4】上記成分(A1)25重量部、(B1)75重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

20 【0087】

【実施例5】上記成分(A1)17重量部、(B1)83重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0088】

【実施例6】上記成分(A2)50重量部、(B2)50重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

30 【0089】

【実施例7】上記成分(A2)33重量部、(B2)67重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0090】

【実施例8】上記成分(A2)25重量部、(B2)75重量部、(C)1重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

40 【0091】

【実施例9】上記成分(A1)50重量部、(B1)50重量部、(C)1重量部、(D1)2重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0092】

【実施例10】上記成分(A1)50重量部、(B1)50重量部、(C)1重量部、(D2)5重量部およびコロネートL0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

50 【0093】

【比較例1】実施例1において、成分(B1)を用いず、(A1)を100重量部の割合で用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0094】

【比較例2】実施例6において、成分(B2)を用いず、(A2)を100重量部の割合で用いた以外は、実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0095】

【比較例3】実施例9において、成分(A1)を用いず、(B1)を100重量部、(D1)を20重量部の割合で用いた以外は、実施例9と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0096】

【比較例4】比較例3において、成分(D1)を5重量部の割合で用いた以外は、比較例3と同様の操作を行な

った。結果を表1に示す。

【0097】

【比較例5】実施例1において、成分(A1)を用いず、(B1)を100重量部の割合で用い、重量平均分子量50,000のウレタンアクリレート(UA)を20重量部の割合で用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0098】

【比較例6】比較例5において、重量平均分子量50,000のウレタンアクリレート(UA)を5重量部の割合で用いた以外は、比較例5と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

	粘着剤組成 (重量部)								粘着力 (g/25mm)		エキスポンド性 伸張率 (%)	脆性	残留バネティクル (個)
	(A1)	(A2)	(B1)	(B2)	(C)	(D1)	(D2)	100→L	UA	紫外線照射前	紫外線照射後		
実施例 1	67	0	33	0	1	0	0	0.5	0	240	10	良好	25
実施例 2	50	0	50	0	1	0	0	0.5	0	240	20	良好	24
実施例 3	33	0	67	0	1	0	0	0.5	0	240	70	良好	27
実施例 4	25	0	75	0	1	0	0	0.5	0	240	80	良好	33
実施例 5	17	0	83	0	1	0	0	0.5	0	240	120	良好	20
実施例 6	0	50	0	50	1	0	0	0.5	0	250	20	良好	7
実施例 7	0	33	0	67	1	0	0	0.5	0	250	50	良好	15
実施例 8	0	25	0	75	1	0	0	0.5	0	250	70	良好	21
実施例 9	50	0	50	0	1	2	0	0.5	0	230	5	良好	20
実施例 10	50	0	50	0	1	0	5	0.5	0	220	10	良好	30
比較例 1	100	0	0	0	1	0	0	0.5	0	250	5	不良	25
比較例 2	0	100	0	0	1	0	0	0.5	0	280	5	粘着剤剥れ	18
比較例 3	0	0	100	0	1	20	0	0.5	0	200	5	不良	650
比較例 4	0	0	100	0	1	5	0	0.5	0	300	150	不良	10000以上
比較例 5	0	0	100	0	1	0	0	0.5	20	80	15	不良	1000
比較例 6	0	0	100	0	1	0	0	0.5	5	180	160	良好	10000以上

UA:ウレタンアクリレート (重量平均分子量50,000)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09J 7/02

133/08

識別記号

JLE

JLF

JDE

片内整理番号

FI

技術表示箇所